

Predicción de la espontaneidad con la FEM de la celda

Química III · U4 RAP2 — Leyes de Faraday y FEM (8 sesiones de 1h)

Generado por PDF Project

Objetivos de aprendizaje

- Calcular la fuerza electromotriz estándar de una celda (E°_{celda}) a partir de potenciales de reducción.
- Relacionar el signo de E°_{celda} con la espontaneidad de la reacción redox.
- Usar la relación $\Delta G^\circ = -nFE^\circ_{\text{celda}}$ para obtener la energía libre estándar.
- Conectar E°_{celda} con la constante de equilibrio K y tomar una decisión CTSA sobre viabilidad.

Activación de conocimientos previos

De la sesión anterior

S1

Recuerde que $E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{cátodo}} - E^\circ_{\text{ánodo}}$ y que el cátodo es donde se reduce. Pregunte: si E°_{celda} da positivo, ¿la reacción puede ocurrir sola o necesita batería? ¿Qué significa un valor negativo?

Recuerde a los estudiantes que "espontánea" no significa "rápida": una reacción puede ser termodinámicamente favorable ($E^\circ_{\text{celda}} > 0$) pero lentísima (cinética desfavorable), como la corrosión del aluminio, que forma una capa pasiva.

Desarrollo del tema

Cálculo de E°_{celda}

Se parte de las semirreacciones tabuladas como reducción y se decide cuál ocurre como reducción (cátodo) y cuál como oxidación (ánodo). La fórmula es:

$$E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{red}}(\text{cátodo}) - E^\circ_{\text{red}}(\text{ánodo})$$

El número de electrones transferidos, n , debe coincidir en ambas semirreacciones al sumarlas (si no, se multiplican para igualar).

Signo y espontaneidad

KEY

$E^\circ_{\text{celda}} > 0$ -> reacción espontánea (celda galvánica, produce corriente).
 $E^\circ_{\text{celda}} < 0$ -> reacción no espontánea (celda electrolítica, requiere fuente externa).
 $E^\circ_{\text{celda}} = 0$ -> sistema en equilibrio.

Relación con la energía libre de Gibbs

La termodinámica conecta el trabajo eléctrico con la energía libre:

$$\Delta G^\circ = -n F E^\circ_{\text{celda}}$$

donde n = moles de electrones por mol de reacción, $F = 96\,485 \text{ C/mol e}^-$ (1 faraday). Como $\Delta G^\circ < 0$ implica proceso espontáneo, queda claro por qué $E^\circ_{\text{celda}} > 0$ lo garantiza.

Relación con la constante de equilibrio

En condiciones estándar: $\Delta G^\circ = -RT \ln K$. Igualando:

$$E^\circ_{\text{celda}} = (RT / nF) \ln K$$

A 25°C esto se reduce a: $E^\circ_{\text{celda}} = (0.0592 / n) \log K$, de donde se despeja K .

Cuidado con n

El valor de n NO es el coeficiente estequiométrico de la molécula completa, sino el número total de electrones transferidos por cada mol de reacción global. En Zn/Cu , $n = 2$ (dos electrones por átomo de Zn oxidado). En Al^3+/Mg , $n = 6$ tras igualar.

Ejercicio resuelto

Espontaneidad y energía libre

Tip aplicado: n es clave

Enunciado: Para la celda Fe^{2+}/Fe y Ag^+/Ag : (a) calcule E°_{celda} , (b) determine si es espontánea, (c) calcule ΔG° en J/mol y (d) estime K a 25°C . Datos: $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0.80 \text{ V}$. Resolución: Paso 1. El hierro ($E^\circ = -0.44 \text{ V}$) es más negativo: se oxida (ánodo). La plata ($+0.80 \text{ V}$) se reduce (cátodo). Paso 2. Semirreacciones:

- Ánodo: $\text{Fe(s)} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$
- Cátodo: $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag(s)}$ (x2 para igualar electrones: $2 \text{Ag}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{Ag}$)

Paso 3. $n = 2$ electrones. $E^\circ_{\text{celda}} = 0.80 - (-0.44) = +1.24 \text{ V}$.

Paso 4. $\Delta G^\circ = -n F E^\circ_{\text{celda}} = -(2)(96\,485)(1.24) = -239\,283 \text{ J/mol} \approx -2.39 \times 10^5 \text{ J/mol}$ (-239 kJ/mol).

Paso 5. K : $E^\circ_{\text{celda}} = (0.0592 / n) \log K \rightarrow 1.24 = (0.0592 / 2) \log K \rightarrow \log K = 1.24 / 0.0296 = 41.9 \rightarrow K \approx 10^{41.9} \approx 8 \times 10^{41}$.

Respuesta: $E^\circ_{\text{celda}} = 1.24 \text{ V}$, espontánea; $\Delta G^\circ = -239 \text{ kJ/mol}$; $K \approx 8 \times 10^{41}$ (desplazamiento prácticamente total hacia productos).

Cierre y resumen

- $E^\circ_{\text{celda}} = E^\circ_{\text{red(cátodo)}} - E^\circ_{\text{red(ánodo)}}$; el signo decide la espontaneidad.

- $E^{\circ}_{\text{celda}} > 0 \rightarrow$ galvánica (espontánea); $E^{\circ}_{\text{celda}} < 0 \rightarrow$ electrolítica (forzada).
- $\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}_{\text{celda}}$ vincula electricidad con termodinámica.
- $E^{\circ}_{\text{celda}} = (0.0592/n) \log K$ relate el potencial con el equilibrio.
- n es el total de electrones transferidos, no un coeficiente cualquiera.
- Estas herramientas permiten decidir si un proceso conviene energéticamente antes de construir la batería o la celda electrolítica.